

## Charge transfer spectra of divalent transition metal ions in LiCl and LiBr

著者	Hirako Shinichi
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(B), no. 37, 1980. 7. 31
発行年	1980
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5758">http://hdl.handle.net/2241/5758</a>

氏 名 (本 籍)	ひら 子 進 一 (大阪府)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 乙 第 37 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 55 年 7 月 31 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
審 査 研 究 科	物 理 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Charge Transfer Spectra of Divalent Transition Metal Ions in LiCl and LiBr (LiClおよびLiBr中における二価遷移金属イオンの電荷移動スペクトル)
主 査	筑波大学教授 理学博士 尾 中 龍 猛
副 査	筑波大学教授 工学博士 松 浦 悦 之
副 査	筑波大学教授 理学博士 中 村 正 年
副 査	筑波大学助教授 理学博士 長 沢 博

## 論 文 の 要 旨

アルカリ・ハライドのようなイオン結晶に、2 価の遷移金属イオン、例えば、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ をドーブした結晶を作ると、これらの不純物イオンが中心となってまわりの陰イオンと結合し、錯イオンを作ったような状態ができる。本論文で、著者は母体イオン結晶として、遷移金属イオンが比較的安定に混在できる LiCl、LiBr を選び、濃淡種々の単結晶を製作し、それらの光学吸収スペクトル、磁気円二色性スペクトル、電子スピン共鳴スペクトルを測定し、遷移金属イオンが如何なる電子状態で結晶中に存在し、又紫外部にあらわれる遷移金属イオンによる吸収帯が如何なる電子遷移に対応するものであるかを詳しく研究し、その結果、発見された吸収帯がハロゲン・イオンから遷移金属イオンへの電荷移動遷移によるものであることを確かめ、それぞれの吸収帯について正確なスペクトル同定を行なっている。

これらの結晶、特に濃くドーブした結晶では、可視部に弱い吸収帯が観測されるが、これらは遷移金属イオンの d 電子が結晶場によって分裂した準位間の遷移によることは既に知られていた。しかし、紫外部に現われる中程度の振動子強度 ( $10^{-2}$  程度) をもつ吸収帯については、研究は余り十分ではなかった。これは吸収帯の観測が十分明瞭にできる程の試料が得られなかったことによるものと思われる。著者は試料単結晶の製作法に工夫を加えて、はっきりと吸収帯が分離して観測できる試料を得ることに成功した。

その光学吸収スペクトルの測定結果によると、分光器の利用できる波長範囲、 $188\text{nm}$  ( $53000\text{ cm}^{-1}$ )

より長波長、低エネルギー領域では、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ においては2個の吸収帯、B、C帯を、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ においては3個の吸収帯A、B、C帯を、 $\text{Mn}^{2+}$ においてはA吸収帯を観測した。これらの吸収帯の名称は性格を一致させるように付けられた。更に母体結晶がLiBrである場合には、LiClの時に観測されたこれらの吸収帯がそれぞれ2個の吸収帯に分裂して観測された。この分裂はハロゲン・イオンのスピン-軌道相互作用の大きさの相違によるものであることは容易に推定できることであったが、著者は更に吸収帯の位置関係、強度関係および磁気円二色性スペクトルの測定から、それぞれの吸収帯に対応する電子遷移の確実な同定を行なっている。まず、遷移金属イオンがまわりの6個のハロゲン・イオンと結合して、 $(\text{MX}_6)^{4-}$ という錯イオンを作っていると仮定し、このモデルにおける電子状態のエネルギー値を配位子場理論を用いて計算し、その準位のもつ対称性を考慮して実験的に観測された各吸収帯と比較し、吸収帯の同定を行った。

電子スピン共鳴吸収の実験からはこの錯イオン・モデルが適当であることが知られ、磁気円二色性スペクトルの形からは準位の対称性に関する情報が得られ、各吸収帯の同定に役立った。

## 審 査 の 要 旨

この論文の価値は、イオン結晶に含まれる遷移金属イオンの基底状態ならびに励起状態における電子構造を明瞭にしたことである。同様の目的の研究が最近米国で行われ、発表されているが、著者の研究は磁気円二色性の実験からその一部に誤りのある事を明らかにした。LiCl、LiBr結晶は共に潮解性の甚しい結晶であって取り扱い難い物質であったが、著者は結晶の製作、試料の取扱法、分光測定法に工夫を加え、十分乾燥した容器の中で行ない、明瞭なスペクトルの実測に成功している。錯イオン状態にあることは修士課程における研究で既に予想していた事であったが、更にこれを明確にすることができた。遷移金属イオンを確実に2価イオンの状態に保つためにも種々の工夫がなされている。

以上のように、著者がイオン結晶に含まれる遷移金属イオンの電子状態を明らかにしたことは、この方面の研究として注目すべきものであり、学界に対する貢献も大きい。また、その成功の原因となった実験技術においても、著者は実験物理学者としての優れた資質を示したものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。